

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 49/36

C 07 C 45/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 14 129 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 14 129

21

Aktenzeichen:

P 28 14 129.9

22

Anmeldetag:

1. 4. 78

43

Offenlegungstag:

11. 10. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von α -Tetralonen

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Bosse, Dieter, Dr., 6238 Hofheim

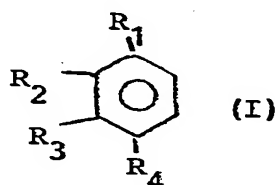
DE 28 14 129 A 1

Patentansprüche

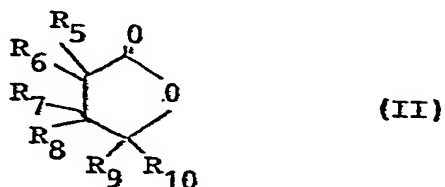
2814129

1. Verfahren zur Herstellung von α -Tetralonen durch Umsetzung
aromatischer Kohlenwasserstoffe mit γ -Lactonen in mindestens
etwa 90 gewichtsprozentiger Flußsäure als Lösungsmittel-
Katalysator-System und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes
auf bekannte Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Umsetzung bei Temperaturen zwischen etwa 85 und 140°C, vor-
zugsweise zwischen etwa 100 und 120°C in einem einzigen
Reaktionsschritt durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
als aromatische Kohlenwasserstoffe Verbindungen der Formeln
I oder II



und als γ -Lactone Verbindungen der Formel III



verwendet,

wobei in den Formeln I und II

R_1-R_4 = unabhängig voneinander Wasserstoff

Alkyl, vorzugsweise mit 1-12 und insbesondere
mit 1-4 C-Atomen,

Phenyl

Halogen, vorzugsweise Br, Cl, F

wobei jedoch höchstens einer der Reste R_1-R_4 = Halogen sein
soll und für diesen Fall mindestens ein weiterer dieser Reste
ein Rest aus der angegebenen Gruppe außer Wasserstoff und
Halogen ist und

909841/0184

ORIGINAL INSPECTED

wobei zwei der Reste $R_1 - R_4$ zusammen auch einen Alkylenrest mit 2-4 C-Atomen bedeuten können, und in der Formel III

5 $R_5 - R_{10}$ = unabhängig voneinander Wasserstoff,
Alkyl, vorzugsweise mit 1 - 12 und insbesondere
mit 1 - 4 C-Atomen, oder
Phenyl.

3. Verfahren nach Anspruch 1 -2, dadurch gekennzeichnet, daß
10 man als aromatische Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol,
Xylole und Halogentoluole, sowie als γ -Lactone γ -Butyrolacton oder γ -Valerolacton verwendet.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 069

Dr. ME

Verfahren zur Herstellung von α -Tetralonen

α -Tetralone sind wertvolle Vor- und Zwischenprodukte, vor allem für die Herstellung von Farbstoffen, Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln.

- 5 α -Tetralone können ihrerseits nach einer Reihe bekannter Verfahren hergestellt werden. Einige dieser bekannten Verfahren gehen von Tetralin aus, das z.B. mit Chromsäure (DT-PS 346 948) oder mit Luft (DT-OS 26 31 324) zum α -Tetralon oxidiert wird.
- 10 Nach einem anderen bekannten Verfahren werden aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol etc. in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit γ -Lactonen zu den entsprechenden α -Tetralonen umgesetzt (Houben-Weyl, Band VII/2a, Seite 374 ff). Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die dabei verwendeten Friedel-
- 15 Crafts-Katalysatoren wie z.B. Aluminiumchlorid, Trifluoressigsäure oder Phosphorsäure bei der hier notwendigen wässrigen Aufarbeitung nicht nur verlorengehen, sondern auch eine zusätzliche Abwasserbelastung mit sich bringen.
- 20 Es ist jedoch auch bekannt, die als Zwischenstufe bei der letztgenannten Reaktion durchlaufenen offenkettigen Verbindungen, nämlich die entsprechenden γ -Arylbuttersäuren, in einem rück-

309841/0184

gewinnbaren und damit umweltfreundlichen Lösungsmittel-Katalysator-System in guten Ausbeuten zu den gewünschten α -Tetralonen zu cyclisieren; bei dem immer wieder rückgewinnbaren und damit umweltfreundlichen Lösungsmittel-Katalysator-System handelt es sich um wasserfreie Flußsäure, und die Reaktion wird bei Raumtemperatur durchgeführt [J. Am. Chem. Soc. 61, 1272 (1939)]7.

Bei höheren Temperaturen sollen γ -Arylbuttersäuren in Flußsäure nicht mehr cyclisieren. Aus der US-PS 3 790 609 ist nämlich u.a. bekannt, daß sich aromatische Kohlenwasserstoffe mit Lactonen in Flußsäure zu Arylalkancarbonsäuren wie z.B. zu γ -Arylbuttersäuren, umsetzen, wobei bei den angewandten Temperaturen keine oder praktisch keine Cyclisierung erfolgen soll. Als Temperaturen sind solche von 0 - 80°C angegeben, wobei der Bereich zwischen 25 und 80°C bevorzugt ist.

Wenn man in Flußsäure als Lösungsmittel-Katalysator-System, ausgehend von aromatischen Kohlenwasserstoffen und γ -Lactonen, zu α -Tetralonen gelangen will, muß man nach dem geschilderten Stand der Technik also erst bei Temperaturen bis zu 80°C die offenkettigen γ -Arylbuttersäuren herstellen (US-PS 3 790 609) und diese dann etwa bei Raumtemperatur zu den entsprechenden α -Tetralonen cyclisieren [J. Am. Chem. Soc. 61, 1272 (1939)]7.

Gegenüber diesem Stand der Technik war es nun außerordentlich überraschend, als - in dem Bestreben, die Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit γ -Lactonen in Flußsäure zu den entsprechenden α -Tetralonen in nur einem Verfahrensschritt durchzuführen - gefunden wurde, daß dieses Ziel in ausgezeichneter Weise bei höheren als den nach dem Stand der Technik bekannten Temperaturen erreicht werden kann. Nach dem Stand der Technik hätte man nämlich erwarten müssen, daß das gesteckte Ziel eher bei niedrigeren Temperaturen - etwa in der Gegend der Raumtemperatur und darunter - zu erreichen ist.

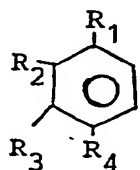
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von α -Tetralonen durch Umsetzung von aroma-

tischen Kohlenwasserstoffen mit γ -Lactonen in mindestens etwa 90 gewichtsprozentiger Flußsäure als Lösungsmittel-Katalysator-System und Aufarbeitung des Reaktionsansatzes auf bekannte Weise; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Um-

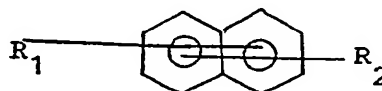
5 setzung bei Temperaturen zwischen etwa 85 und 140°C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 120°C in einem einzigen Reaktionsschritt durchführt.

Als aromatische Kohlenwasserstoffe und als γ -Lactone kommen

10 alle möglichen unsubstituierten und substituierten Aromaten und γ -Lactone in Frage, wobei als Einschränkung praktisch lediglich zu berücksichtigten ist, daß die möglichen Substituenten bei den angewandten Reaktionsbedingungen nicht reagieren. Bevorzugte aromatische Kohlenwasserstoffe sind solche der Formeln I und II

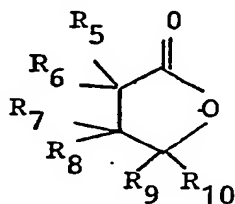


(I)



(II)

20 bevorzugte γ -Lactone sind solche der Formel III:



(III)

wobei in den Formeln I und II

$R_1 - R_4$ = unabhängig voneinander Wasserstoff

Alkyl, vorzugsweise mit 1-12 und insbesondere mit 1-4 C-Atomen,

Phenyl

Halogen, vorzugsweise Br, Cl, F

wobei jedoch höchstens einer der Reste $R_1 - R_4$ = Halogen sein soll und für diesen Fall mindestens ein weiterer dieser Reste ein Rest aus der angegebenen Gruppe außer Wasserstoff und Halogen ist und

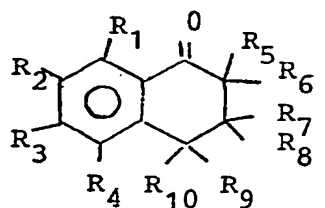
wobei zwei der Reste $R_1 - R_4$ zusammen auch einen Alkylenrest mit 2-4 C-Atomen bedeuten können, und in der Formel III

R_5-R_{10} = unabhängig voneinander Wasserstoff,
Alkyl, vorzugsweise mit 1-12 und insbesondere mit 1-4
C-Atomen, oder
Phenyl.

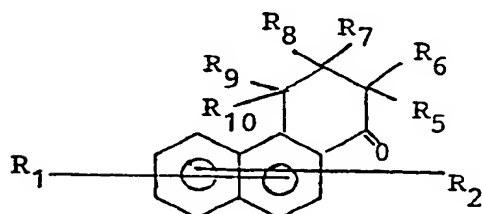
Als konkrete, für das Verfahren einsetzbare aromatische Kohlen-
wasserstoffe seien in beispielhafter Weise genannt: Benzol,
Toluol, Xylol, Tetralin, Biphenyl, Naphthalin, Chlortoluole,
Fluortoluole, Monobromnaphthalin, Acenaphthen etc.; bevorzugt
sind Benzol, Toluol, Xylol und Halogentoluole.

10. Als konkrete γ -Lactone kommen beispielsweise in Frage: γ -
Butyrolacton, γ -Valerolacton, α -Methyl- γ -butyrolacton,
 γ -Phenyl- γ -butyrolacton, γ -Octansäurelacton, γ -Decan-
säurelacton etc.; bevorzugt sind γ -Butyrolacton und γ -
Valerolacton.

Die aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formeln I und
II und den γ -Lactonen der Formel III entstehenden α -Tetra-
lone besitzen die allgemeinen Formeln IV und V:



(IV)



(V)

worin die Reste R_1-R_{10} die bei den Formeln I, II und III
angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Flußsäure, welche sowohl als Lösungsmittel als auch als Katalysator dient, soll mindestens etwa 90 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 95 bis 100 Gewichtsprozent und insbesondere etwa 98-100 Gewichtsprozent Fluorwasserstoff enthalten (Rest: Wasser, ggf. auch indifferenten organische Lösungsmittel) und wird in 5 Mengen von vorzugsweise etwa 3-15, insbesondere etwa 4-10 Gewichtsteilen pro Gewichtsteil γ -Lacton eingesetzt.

Die Mengen der eingesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe ist vorzugsweise der Menge γ -Lacton etwa äquimolar; es ist aber auch 10 ein Überschuß möglich, jedoch kaum nötig.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise so erfolgen, daß man den aromatischen Kohlenwasserstoff sowie das γ -Lacton bei Temperaturen unterhalb 20°C (Siedepunkt der 15 Flußsäure) in beliebiger Reihenfolge in der Flußsäure löst und das Reaktionsgemisch, zweckmäßig unter Rühren, auf die gewünschte und erforderliche Reaktionstemperatur bringt. Es können auch einer oder beide Reaktionspartner kontinuierlich zugefügt werden. Kontinuierlich wird das Verfahren mit besonderem Vorteil so durchgeführt, 20 daß man alle 3 Komponenten gleichmäßig einem Reaktionsgefäß bzw. Reaktionsrohr zuführt.

Die Reaktionszeit beträgt je nach Reaktionstemperatur und Reaktivität des eingesetzten Aromaten und γ -Lactons im Durchschnitt 25 zwischen etwa 12 und 72 Stunden.

Da die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der Flußsäure durchgeführt wird, ist die Verwendung von Druckgefäßen wie beispielsweise Autoklaven erforderlich, wobei bevorzugtes Gefäßmaterial Stahl ist. 30

Nach Beendigung der Reaktion wird zweckmäßig so verfahren, daß man die Flußsäure bei Normaldruck abdestilliert und den Rückstand in bekannter Weise (Umkristallisieren, Destillieren) auf- 35 arbeitet. Auch kann man nach beendeter Reaktion die Flußsäure-

lösung in Wasser eintragen, die Reaktionsprodukte absaugen oder etwa mit Halogenkohlenwasserstoffen extrahieren.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist wegen der Rückgewinnbarkeit des Lösungsmittels und Katalysators (Flußsäure) umweltfreundlich und besitzt den weiteren Vorzug, in einem einzigen Reaktionsschritt von den jeweiligen aromatischen Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden γ -Lactonen direkt zu α -Tetralonen zu führen, ohne daß die angewandte Temperatur oder die
10 übrigen Reaktionsbedingungen während der Reaktion verändert werden müssen. Die Ausbeuten an α -Tetralonen sind gut bis sehr gut.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden
15 Beispiele weiter erläutert:

908841/0184

Beispiel 1:

In einem Polyäthylengefäß wurden unter Rühren und Kühlen (-30°C) 25,03 g (0.25 Mol) γ -Valerolacton und 31,85g (0.3 Mol) m-Xylol langsam in 120 ml wasserfreie Flußsäure eingetropft.
 5 Die Mischung wurde anschließend in einen vorgekühlten 250 ml V4A-Stahlautoklaven umgefüllt und 24 Std. auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf 2 kg Eis gegossen und anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phase verblieben 49,5 g eines
 10 rotbraunen, zähen Öls, das im Vakuum fraktioniert destilliert wurde.

Ausbeute: 36,4 g 4,5,7-Trimethyl-tetralon(1) vom Kp. 0.15 :
 97-99°C (entsprechend 78 % d.Th., bezogen auf eingesetztes γ -Valerolacton).
 15

Beispiel 2:

37,98 g (0.3 Mol) 4-Chlortoluol und 25.03 g (0.25 Mol) γ -Valerolacton wurden, wie unter Beispiel 1 ausgeführt, in Flußsäure zur Reaktion gebracht. Der rotbraune Eindampfrückstand
 20 (37,58 g) enthielt nach Gaschromatographie neben 11 % 4-Chlortoluol und 27,3 % γ -Valerolacton zwei neue Substanzen (43,1 und 17,5 %). Fraktionierte Vakuumdestillation dieses Gemisches ergab u.a.

25 1.) 13,54 g 5-Chlor-4,8-dimethyl-tetralon(1) Kp. 0.25 :
 93-97°C (44 % d.Th., bezogen auf umgesetztes γ -Valerolacton)

Analyse (C₁₂H₁₃ClO): Ber. C: 69.1 H: 6.3 Cl: 17.0
 gef. C: 69.2 H: 6.3 Cl: 17.2

30 ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.25 (2 H, AB-Spektrum); 3,55 (1 H, mc);
 2.55 (3 H, s); 3.10 - 1.80 (4 H, m);
 1.27 ppm (3 H, d)

35 IR-Spektrum (Film): Hauptbanden bei:
 3090, 2990, 2980, 1695 cm⁻¹

2.) 4,4 g 8-Chlor-4,5-dimethyl-tetralon (1)

Fp: 64-65°C (n-Hexan) (14,3 % d.Th., bezogen auf umgesetztes γ -Valerolacton)

5 Analyse ($C_{12}H_{13}ClO$): Ber: C:69.1 H: 6.3 Cl:17.0
gef. C: 69.1 H:6.2 Cl:17.1

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): δ = 7.32 (2H, s); 3.37 (1 H, ms);
10 2.65-2.95 (2 H, m); 2.40 (3H, s);
1.80-2.60 (2 H, m), 1.30 ppm
(3 H, d)

IR-Spektrum (Film): Hauptbanden bei:
2960, 1695, 1255, 822 cm^{-1}

15 Beispiel 3:

Wie unter Beispiel Nr. 1 beschrieben, wurden 100,12 g (1.0 Mol) γ -Valerolacton mit 151,91 g (1.2 Mol) 4-Chlortoluol in 500 ml wasserfreier Flußsäure umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde
20 der Autoklav erneut aufgeheizt (Sumpftemperatur: 32-104°C), dabei destillierten 465 ml Flußsäure (93 %, bezogen auf eingesetzte HF) ab. Der ölige Rückstand (197,52 g) wurde mit Wasser gewaschen und fraktioniert i.V. destilliert, dabei wurden u.a. erhalten:

25 1.) 38,46 g γ -Valerolacton

2.) 82,85 g 5-Chlor-4,8-dimethyl-tetralon (1) vom $Kp_{0.15}$:
97-99°C (64,6 % d.Th., bezogen auf umgesetztes γ -Valerolacton).

30 3.) 17,93 g 8-Chlor-4,5-dimethyl-tetralon (1) (14,0 % d.Th., bezogen auf umgesetztes γ -Valerolacton).

Beispiele 4 - 8:

analog Beispiel 1 wurden folgende Umsetzungen durchgeführt:

5	Beispiel Nr.	Aromat	δ -Lacton	Reaktions- temperatur /°C/	Produkt	Ausbeute ¹⁾ [% d.Th/]
	4	Benzol	Butyrolacton	120	α -Tetralon	99
	5	m-Xylol	" "	100	5,7-Dimethyl- tetralon(1)	58
10	6	p-Xylol	" "	100	5,8-Dimethyl- tetralon(1)	68
15	7	Naphthalin	" "	100	1,2,3,4- Tetrahydro- phenanthren 1-on	42

¹⁾ bezogen auf umgesetztes Lacton

909841/0184

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.